

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NO TAMANHO DE GRÃOS DE Y-TZP NANOCRISTALINA

K. Strecker¹, M. Bondioli¹, Z. Coelho¹, C. Santos²

(1) *Praça Frei Orlando, 190, CEP 36307-352 São João del Rei – MG, strecker@ufsj.edu.br*
Departamento de Mecânica, Universidade Federal de São João del-Rei, UFSJ

(2) *Escola de Engenharia de Lorena – USP, - Polo Urbo-industrial, gleba AI-6, s/n, CEP 12600-970, Caixa Postal 116, Lorena - SP, Brasil*

RESUMO

Neste trabalho foi investigado o crescimento de grãos de uma cerâmica de zircônia tetragonal estabilizada com ítria (Y-TZP) nanocristalino durante a sinterização. O pó inicial tem tamanho médio de partículas de 0,15µm, fornecido pela empresa ProtMat Materiais Avançados. Amostras foram preparadas pela compactação uniaxial sob pressão de 50 MPa. As pastilhas foram sinterizadas por 2, em temperaturas variando de 1250 a 1400 °C. Após sinterização as superfícies foram lixadas e polidas e a microestrutura revelada por ataque térmico. Das amostras tratadas foram obtidas micrografias por MEV de suas superfícies, sendo estas micrografias tratadas por um software de analisador de imagens (ImageJ), na qual foram obtidos valores do diâmetro dos grãos (diâmetro de Feret). O tamanho médio aumentou exponencialmente de 0,209 para 0,217, 0,230 a 0,292µm quando sinterizado nas temperaturas de 1250, 1300, 1350 e 1400°C, respectivamente.

Palavras-chave: Y-TZP nanocristalino, sinterização, microestrutura, crescimento de grão

INTRODUÇÃO

A utilização de cerâmicas densas a base de zircônia (ZrO₂) de alta densidade relativa na odontologia vem sendo proposta, em função desses materiais apresentarem excelente biocompatibilidade, alta dureza e resistência ao desgaste, além de resistência à flexão e alta tenacidade à fratura⁽¹⁾. A zircônia pura não pode

ser utilizada na fabricação de peças sem a adição de estabilizantes. A zircônia estabilizada com ítria (Y-TZP) se tornou uma alternativa popular à alumina como cerâmica estrutural, sendo também inerte em meio fisiológico, com maior resistência à flexão, tenacidade à fratura e menor módulo de elasticidade⁽²⁾. A elevada tenacidade a fratura desse material é possível pois ele possui transformação induzida por tensão da fase tetragonal para fase monoclinica das partículas de zircônia, a qual é acompanhada de uma expansão volumétrica (3 a 6%)⁽³⁻⁴⁾. A transformação absorve parte da energia necessária para a propagação da trinca, ocorrendo um aumento da tenacidade à fratura.

Essas cerâmicas são obtidas a partir de sinterização por fase sólida, em temperaturas da ordem de 1500⁰C. Recentemente, alguns trabalhos⁽⁵⁻⁶⁾ identificaram a possibilidade de realização de sinterização de ZrO₂ por fase líquida utilizando vidros com potencial resistência mecânica, reduzindo a temperatura de sinterização para temperaturas entre 1250 e 1300⁰C. A redução da resistência mecânica provocada pela incorporação de fase intergranular vítrea é compensada parcialmente, pela presença de campos de tensão residual entre a matriz de ZrO₂ e a fase intergranular. Assim, temperaturas inferiores de sinterização são utilizadas para densificar o material o qual apresenta ainda propriedades mecânicas satisfatórias. Nesse contexto também o crescimento de grãos é fortemente influenciado pela temperatura e tempo de sinterização. Em geral o uso de pós nanométricos reduz não somente a temperatura de sinterização, mas leva também a uma microestrutura composta de grãos mais finos.

Esse trabalho investigou o crescimento de grãos em cerâmicas de Y-TZP nanométrico quando sinterizado em temperaturas entre 1250 e 1400⁰C.

MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria prima utilizada na preparação dos corpos de prova cerâmicos são pós nanoparticulados de zircônia (ZrO₂) tetragonal estabilizada com ítria, gentilmente fornecidos pela empresa ProtMat Materiais Avançados, cujas especificações dadas pelo fornecedor, são apresentadas abaixo, Tab. 1.

Tabela 1 – Principais características do pó cerâmicos utilizado nesse trabalho.

Características	ZrO₂
Pureza (%)	99,5
%Y ₂ O ₃ (mol.)	3,0%
% fase tetragonal no pó de M.P.	85%
Área superficial específica (m ² /g)	16,2
Tamanho médio de partículas (µm)	0,15
Tamanho médio de cristalito (nm)	70
Densidade (g/cm ³)	6,05

O aspecto morfológico da matéria-prima, obtido a partir de microscopia eletrônica de Varredura, é apresentado na Fig.1. A morfologia esférica dos aglomerados de pós é característica da utilização de ligantes na síntese desses pós.

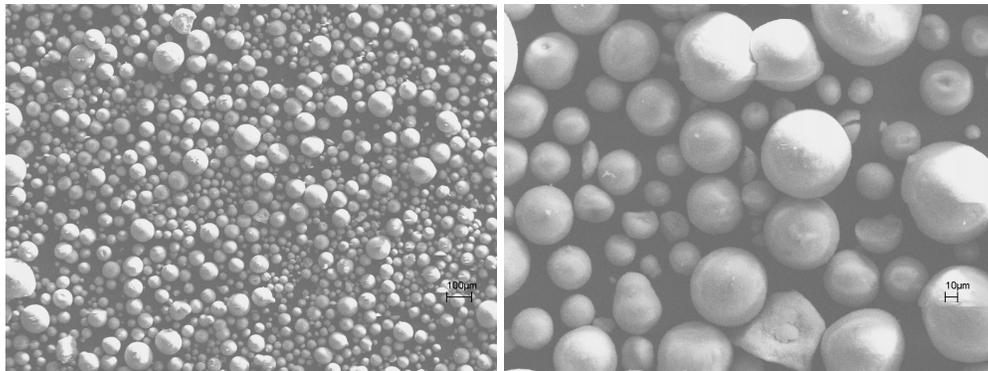


Figura 1 – Micrografia representativa da morfologia dos aglomerados de pó de ZrO₂ nanométrico.

As fases presentes nos pós cerâmicos foram identificadas por difração de raios X (Laboratório de Difractometria do DEMAR-EEL-USP), utilizando radiação Cu-K α com varredura entre 20^o e 80^o, aplicando-se passo de 0,05^o e 3s/contagem. Os picos foram identificados, através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS.

Para a preparação dos corpos de prova, os pós cerâmicos foram compactados através de prensagem uniaxial a frio, variando-se a carga de pressão de 3 ton, por 30s, utilizando matrizes retangulares de aço temperado (dureza

superficial de 60 HRC) com dimensões de 6 x 6 x 60 mm³, resultando numa pressão de compactação de 73,5MPa.

A massa específica dos corpos a verde foi determinada pelo método geométrico e pela pesagem das amostras. As amostras foram medidas com paquímetro com precisão de 0,01 mm, e posteriormente pesadas em balança analítica de precisão (10⁻⁵g). Para o cálculo da densidade relativa foi utilizada a massa específica teórica do ZrO₂(3%Y₂O₃), fornecida pelo fabricante, igual a 6,05 g/cm³. A densidade a verde das amostras era de 2,68 ± 0,02g/cm³, correspondendo a uma densidade relativa de 45,0 ± 0,4% da densidade teórica.

As amostras foram sinterizadas em dilatômetro Netzsch DIL-402, nas temperaturas de 1250, 1300, 1350 e 1400°C, com taxa de aquecimento e resfriamento fixas em 10⁰C/min e patamar de 2h. A temperatura mínima de 1250°C foi estabelecida por estar próxima a temperatura de transformação martensítica (ZrO₂^(m-t-m)), responsável pela estabilização da fase tetragonal a temperatura ambiente.

Observações das amostras Z30 sinterizadas por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Instituto Nacional de Criminalística da Diretoria Técnico Científica do Departamento de Policial Federal, Brasília – DF. As amostras foram polidas com pastas de diamante na sequencia de 15, 9, 6, 3, 1 µm. Para revelação dos contornos de grão, as superfícies polidas sofreram ataque térmico, ao ar, a 1300 °C, por 15 min, com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos pós cerâmicos utilizados como matéria prima, estão presentes as fases zircônia (ZrO₂) tetragonal, majoritária, e monoclinica (badeleita) em menor quantidade.

A Fig. 2 mostra os difratogramas das amostras de Y-TZP sinterizadas nas temperaturas de 1250 a 1400°C durante 2h. Conforme observado nos difratogramas apresentados na Figura 3, independentemente do tempo e temperatura de

sinterização, apenas a fase tetragonal (T-YSZ) foi identificada, nota-se uma sobreposição perfeita dos picos. De acordo com o difratograma de raios X das matérias primas (Fig. 2), há uma quantidade considerável de zircônia monoclinica não transformada. Após a sinterização, independentemente da temperatura utilizada, esse percentual de fase monoclinica, se transforma totalmente em tetragonal. Esse resultado é importante, pois, a zircônia tetragonal confere ao material melhor tenacidade à fratura, aumentando a sua confiabilidade para aplicações estruturais.

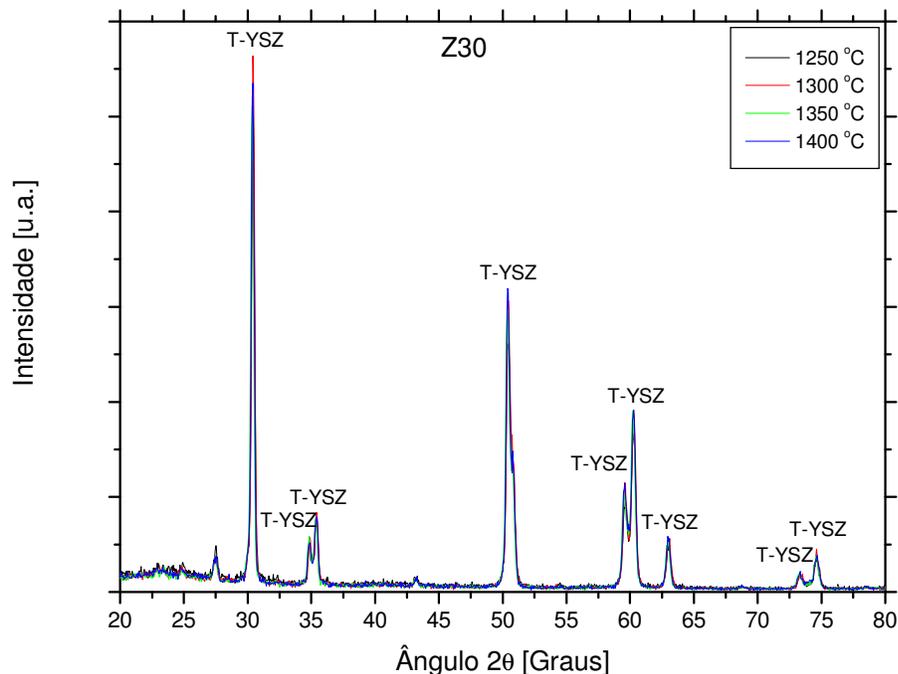


Figura 2 – Difratogramas das amostras sinterizadas.

O cálculo da massa específica das amostras sinterizadas foi executado utilizando o princípio de Arquimedes, ou seja, imersão do corpo de prova por um fio de nylon, utilizando água destilada a 20⁰C como veículo. Foram realizadas 10 medições em balança de precisão (10⁻⁵ g), e cujos valores foram aplicados na Equação 1.

$$\rho_{SINT} = \frac{W_1 \times \rho_{H_2O}}{W_1 - (W_2 - W_f)} \quad (1)$$

onde: ρ_{Sint} = Massa específica das amostras sinterizadas [g/cm^3], W_1 = massa da amostra seca [g], $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ = massa específica da água a 20 °C [g/cm^3], W_2 = massa da amostra imersa [g], W_F = massa do fio imerso [g].

A densidade relativa foi calculada pela relação entre a massa específica da cerâmica sinterizada (ρ_{Sint}) e a massa específica teórica de cada composição estudada (ρ_T), como mostrado na Equação 2.

$$\rho_{\text{Rel}} = \left(\frac{\rho_{\text{Sint}}}{\rho_T} \right) \times 100 \quad (2)$$

Os resultados de densificação em relação a temperatura e tempo de sinterização são apresentados na Fig. 3.

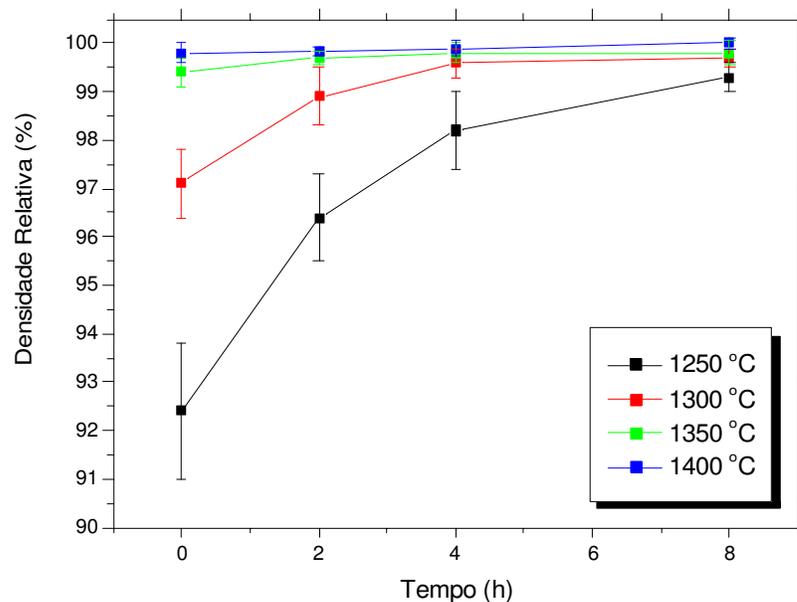


Figura 3 - Densidade relativa das amostras sinterizadas em função do tempo e da temperatura de sinterização.

A Figura 4 apresenta Micrografias das amostras Z30 sinterizadas em temperaturas distintas após a segunda hora de isoterma.

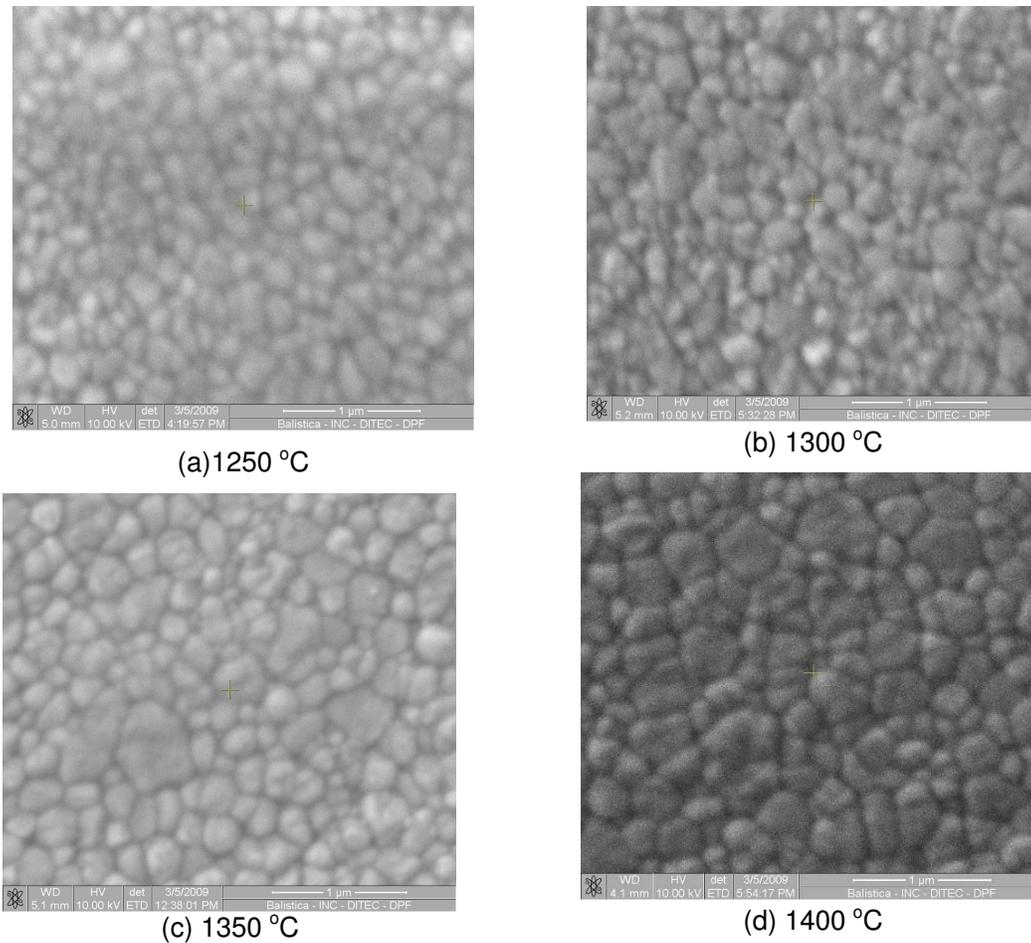


Figura 4 - Microestruturas das amostras Z30 após sinterização em diferentes temperaturas após a 2ª hora de isoterma.

Observa-se uma microestrutura refinada composta por grãos com tamanho médio após sinterização que variam entre 0,15µm e 0,26µm em função do aumento da temperatura utilizada na sinterização.

A partir das micrografias da Figura 4 foi realizada uma análise visando determinar o tamanho médio dos grãos apresentados nas micrografias. As micrografias foram impressas em papel; em seguida um filme plástico transparente foi colocado sobre a cópia impressa e o contorno de grãos delineado a caneta. As imagens obtidas foram então digitalizadas, e tratadas por um software de análise e processamento de imagens (ImageJ [7]), na qual foram obtidos valores do diâmetro dos grãos (diâmetro de Feret). A análise é realizada apenas nos grãos do interior

das micrografias, descartando aqueles localizados nas bordas e que portanto não são totalmente visíveis. A análise é realizada pelo programa, gerando um número para cada grão.

Define-se diâmetro de Feret (DF) o diâmetro de um círculo com a mesma área do objeto analisado [8]. É calculado pela equação 3:

$$DF = \sqrt{\frac{4Ar}{\pi}}, \quad (3)$$

no qual Ar = Área, correspondente ao número de pixels no polígono.

Os resultados são obtidos na forma de uma planilha eletrônica, na qual são listadas os valores do diâmetro de Feret para cada um dos grãos. Esses resultados foram processados por um software de análise de dados (Origin), originando o gráfico apresentado na Fig. 5, em que se relaciona o diâmetro dos grãos (em μm) em função da população (em %).

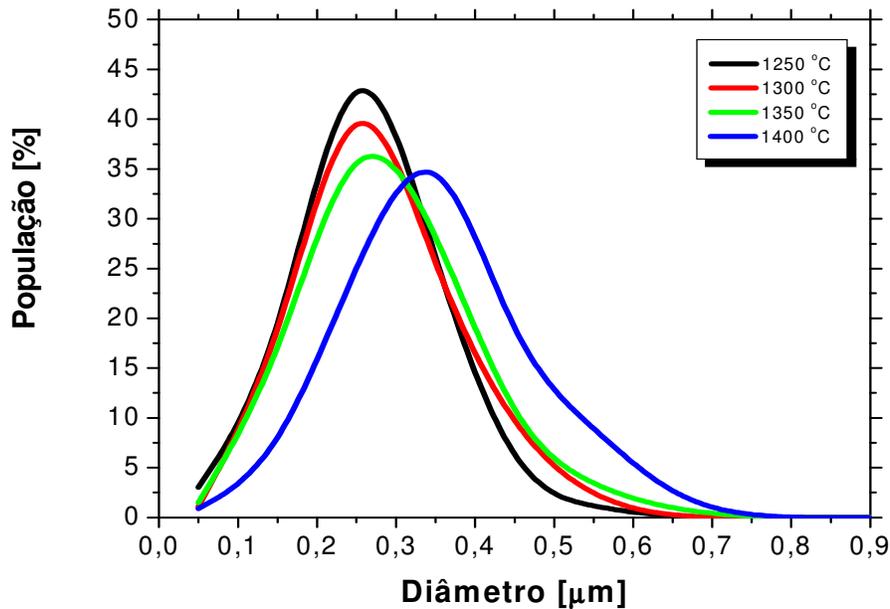


Figura 5 – População de tamanho de grão das amostras sinterizadas.

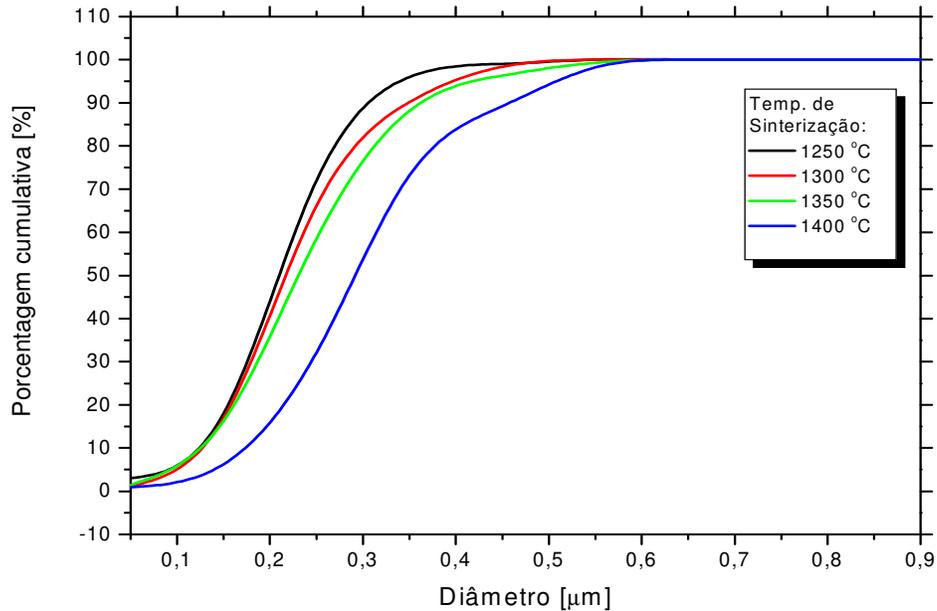


Figura 6 – Porcentagem cumulativa do tamanho médio de grãos em função da temperatura de sinterização.

Tabela 2 – Tamanho dos grãos em função da temperatura de sinterização.

Temperatura [°C]	Tamanho dos grãos [μm]		
	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
1250	0,123	0,209	0,306
1300	0,125	0,217	0,348
1350	0,126	0,230	0,363
1400	0,173	0,292	0,458

Conforme os gráficos apresentados nas Fig. 5 e 6, e os valores dos tamanhos de grãos da Tab.2, nas temperaturas de sinterização mais baixas (entre 1250 e 1350 °C) observa-se que não há uma variação significativa na população dos grãos nas faixas de diâmetros menores, em função do aumento da temperatura de sinterização. Porém pelo aumento do tamanho médio e também pelo aumento dos grãos maiores nota-se o crescimento de grãos, devido ao aumento de temperatura de sinterização. Para as amostras sinterizadas na maior temperatura (1400 °C), observa-se que a população dos grãos, em função do seu diâmetro, tende sempre a

ser maior, quando comparada com as das outras temperaturas analisadas. Observando o valor máximo apresentados pelas curvas, nota-se que as mesmas deslocam-se para a direita, significando que há a tendência do crescimento dos grãos ao aumentar a temperatura de sinterização. Nas porcentagens cumulativas de grãos de 50% (D50) e 90% (D90) pode-se verificar o aumento da população de grãos de maior diâmetro em relação ao aumento da temperatura de sinterização.

Os valores do tamanho médio de grão para cada temperatura de sinterização foram plotados em relação a temperatura, Fig. 7. Observa-se um crescimento exponencial do tamanho médio de grão, conforme a equação 4:

$$D_{50} = 3.5858 \cdot 10^{-15} \cdot \exp\left(\frac{T}{42.30}\right) + 0.2068 \quad (4)$$

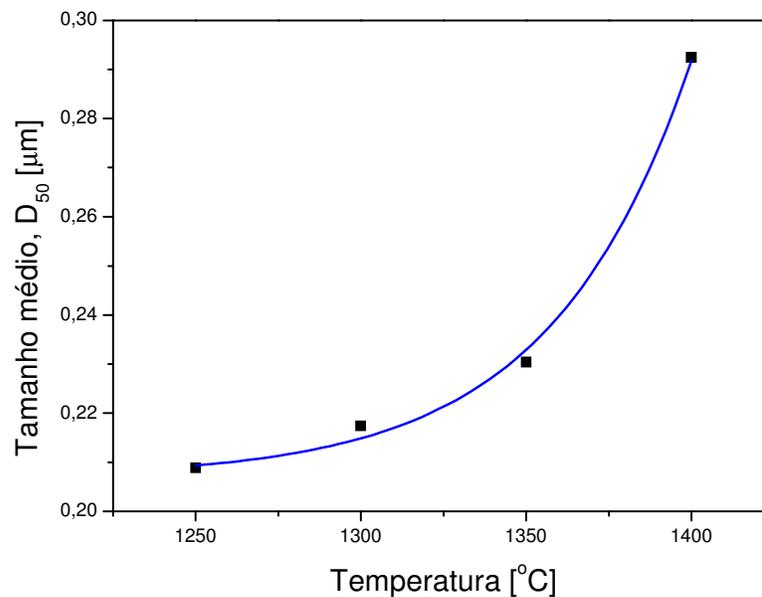


Figura 7: Tamanho médio em relação a temperatura de sinterização.

CONCLUSÕES

Conclui-se através dos resultados obtidos que nas condições estudadas neste trabalho que Y-TZP pode ser obtido com microestrutura fina e homogênea. Por um lado o emprego de pós nanométricos, tamanho médio inicial das partículas de 0,15µm, e as baixas temperaturas de sinterização limitaram o crescimento dos grãos, resultando em tamanho médio de grão nas amostras sinterizadas abaixo de 0,30µm. Essa microestrutura pode levar a excelentes propriedades mecânicas que pelo uso de pós convencionais não possam ser alcançadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro recebido pela FAPEMIG, no. Processo CEX 355/07.

REFERÊNCIAS

- [1] Hench LL, Wilson J. An Introduction to Bioceramic. Cingapura: World Scientific; 1993.
- [2] Willians DF. Medical and Dental Materials. New York: VCH Weinheim; 1992.
- [3] Hench LL. J Am Ceram Soc 1998; 81 (7); 1705-28.
- [4] Kumar, A. S., Durai, A. R., Sornakumar, T. Yttria ceramics: cutting tool application. Materials Letters, v. 58, p. 1808-1810, 2004.
- [5] Heuer, A. H., Chaim, R., Lanteri, V. Review: Phase transformations and microstructural characterization of alloys in the system ZrO_2 - Y_2O_3 . Advances in Ceramics. V. 24 Science and Technology of Zirconia III, p. 3-20, 1988.
- [6] Nono, M.C.A., Cerâmicas à base de zircônia tetragonal policristalina do sistema CeO_2 - ZrO_2 (Ce-TZP), S.J.Campos-SP, ITA-CTA, 1990, Tese de doutorado.
- [7] Disponível para download em: <http://rsbweb.nih.gov/ij/>.

[8] WILCO X, C.D.; DO VE, S.B.; MCDAVID, W.D. & GREER, D.B. UTHSCSA image tool: User's Manual. San Antonio, Universidade de San Antonio, 1997. Disponível para download m:<http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/download.html>.

INFLUENCE OF SINTERING TEMPERATURE ON THE GRAIN GROWTH OF NANOCRISTALLINE Y-TZP

ABSTRACT

In this work, the grain growth during sintering of a yttrium stabilized tetragonal nanocrystalline zirconia powder, Y-TZP, has been investigated. The initial powder exhibits a mean particle size of 0.15µm and was kindly donated by ProtMat Materiais Avançados. Specimen were prepared by uniaxial compaction under a pressure of 73.5MPa. The samples were sintered for 2h at temperatures varying between 1250 and 1400°C. After sintering the surfaces were ground and polished and the microstructure revealed by thermal etching. The microstructure were observed by scanning electron microscopy and the grain size analyzed by the software ImageJ, obtaining the grain sizes (Feret diameter). The average grain size increased exponentially with increasing sintering temperature from 0,209 to 0,217, 0,230 and 0,292µm, when sintered at 1250, 1300, 1350 and 1400°C, respectively. Therefore extremely fine grained and homogeneous microstructures have been obtained, which by conventional means would not be possible.

Key-words: nanocrystalline Y-TZP, sintering, microstructure, grain growth